

## JP11181003

Publication Title:

### PRODUCTION OF POLYMER PARTICLE

Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject particles having a narrow particle size distribution, having hydrophobic surfaces and useful for cosmetics, etc., by polymerizing a vinylic monomer in a solvent in a dispersed state using a specific polysiloxane compound having high generality as a dispersant.

**SOLUTION:** This method for producing polymer particles comprises dispersing and polymerizing (B) a vinylic monomer [preferably a radically polymerizable vinylic monomer such as styrene, a 1-22C alkyl (meth)acrylate] in the presence of (A) a polysiloxane compound having a radically polymerizable group at one terminal and preferably having a structure of the formula  $A-(CH_2O)_m-E-(CH_2O)_n-H$  (A is  $CH_2=C(R<1>)(COO)$  (R<1> is H or CH<sub>3</sub>) or the like; B is (CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> [(m) is 0 or 1; (n) is an integer of 1-10]; E is CpHp+1 [(p) is 1-4]; (a) is 3-1,500}. The concentration of the component B is 1-50 wt.% in the reaction system.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181003

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 2/08

C 0 8 F 2/08

12/08

12/08

20/02

20/02

20/10

20/10

290/06

290/06

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-355309

(22) 出願日 平成9年(1997)12月24日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 五十嵐 崇子

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研

究所内

(72) 発明者 田中 伸林

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研

究所内

(72) 発明者 佐々木 靖

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研

究所内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー微粒子の製造法

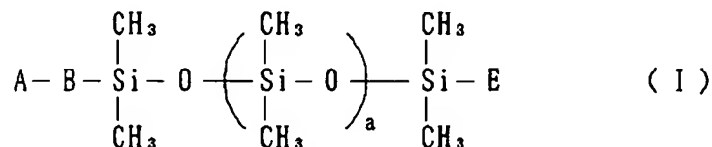
(57) 【要約】

【課題】 粒径分布が狭く、疎水性表面を有するポリマー微粒子の、簡便かつ安価な製造法の提供。

【解決手段】 片末端にラジカル重合性基を有するポリシロキサン化合物を分散剤として、溶媒中でビニルモノマーの分散重合を行うことを特徴とするポリマー微粒子の製造法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 片末端にラジカル重合性基を有するポリシロキサン化合物を分散剤として、溶媒中でビニルモノマーの分散重合を行うことを特徴とするポリマー微粒子の製造法。



【式中、

A:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CONR}^2-$ 又は $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-$ で表される基を示す。ただし、 $\text{R}^1=\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^2=\text{H}$ 又は $\text{C}_7\text{H}_{2Y+1}$  ( $Y=1\sim4$ の整数)

B:  $-(\text{CH}_2\text{O})_m-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$  ( $m=0$ 又は1、 $n=1\sim10$ の整数)で表される基を示す。

E:  $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$  ( $p=1\sim4$ の数)で表される基を示す。

a: 3~1500の数を示す。]

【請求項3】 片末端にラジカル重合性基を有するポリシロキサン化合物の数平均分子量Mnが500~100,000である請求項1又は2記載のポリマー微粒子の製造法。

【請求項4】 溶媒が炭化水素もしくはシリコン又はそれらの混合物である請求項1~3のいずれか一項に記載のポリマー微粒子の製造法。

【請求項5】 溶媒がヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、オクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタンシロキサンからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1~4のいずれか一項に記載のポリマー微粒子の製造法。

【請求項6】 ビニルモノマーがスチレン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル及び $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸からなる群から選ばれる1種または2種以上の混合物である請求項1~5のいずれか一項に記載のポリマー微粒子の製造法。

【請求項7】 反応系内のビニルモノマー濃度が常に30重量%以下に保持されるようにビニルモノマーを反応系内に供給することを特徴とする請求項1~6のいずれか一項に記載のポリマー微粒子の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマー微粒子の製造法に関する。更に詳しくは化粧品、情報材料、塗料、潤滑剤等に有用な粒径分布が狭く、疎水性表面を有するポリマー微粒子を簡便かつ安価に製造する方法を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】モノマーは溶解するが生成するポリマーは溶解しない溶媒中で、生成したポリマーを分散させる分散剤の存在下に重合し、ポリマー微粒子を製造する方法は、分散重合法と

【請求項2】 片末端にラジカル重合性基を有するポリシロキサン化合物が、一般式(I)で表される化合物である請求項1記載のポリマー微粒子の製造法。

## 【化1】

呼ばれ、粒径分布の狭いポリマー微粒子が比較的短時間に高濃度で得られるという特徴を有している。そして、炭化水素および/またはシリコン溶媒中でシリコンを含有する分散剤を用いることにより疎水性表面を有する粒子が得られることも知られている(特開昭47-4084号、K.E.J.Barrett 編、"Dispersion Polymerization in Organic Media", John Wiley & Sons 社、1975年、特開平8-269332号、J. Colloid and Interface Sci., 1990, 137(1), p120-127)。

【0003】しかし、これらの従来技術において、重合を行うあいだ終始安定に生成したポリマーの分散を保つことのできる条件は限られており、所望の粒径およびその分布ならびに表面特性(例えば疎水性等)を有するポリマー微粒子の製造は困難であった。さらには、用いる分散剤が特殊なものであり、簡便性やコストの面で不利なものであった。

【0004】本発明の課題は粒径分布が狭く、疎水表面を有するポリマー微粒子を簡便かつ安価に製造する方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】かかる実状において、本発明者は鋭意努力の結果、汎用性の高い片末端にラジカル重合性基を有するポリシロキサン化合物を分散剤として用い、溶媒中で分散重合を行うことで粒径分布が狭く疎水性表面を有するポリマー微粒子を安定に得る方法を見出し、本発明を完成した。

【0006】即ち、本発明は、片末端にラジカル重合性基を有するポリシロキサン化合物を分散剤として、溶媒中でビニルモノマーの分散重合を行うことを特徴とするポリマー微粒子の製造法を提供するものである。

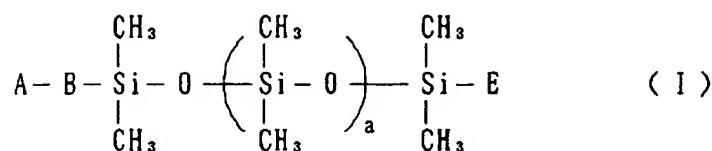
## 【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0008】(片末端にラジカル重合性基を有するポリシロキサン化合物)本発明に用いる片末端にラジカル重合性基を有するポリシロキサン化合物において、好ましくは、一般式(I)にて示されるポリシロキサンが例示される。

## 【0009】

## 【化2】



【0010】〔式中、

A:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CONR}^2-$ 又は $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-$ で表される基を示す。ただし、 $\text{R}^1=\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^2=\text{H}$ 又は $\text{C}_7\text{H}_{2Y+1}$  ( $Y=1\sim4$ の整数)

B:  $-(\text{CH}_2\text{O})_m-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$  ( $m=0$ 又は $1$ 、 $n=1\sim10$ の整数)で表される基を示す。

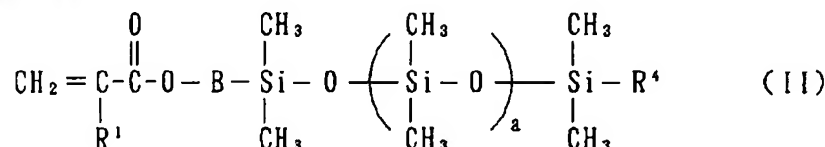
E:  $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$  ( $p=1\sim4$ の数)で表される基を示す。

a:  $3\sim1500$ の数を示す。]

この中でも、本発明の目的を達成するために、一般式(II)にて示されるポリシロキサンが特に好ましい。

【0011】

【化3】



【0012】〔式中、

$\text{R}^1$ , B, a: 前記の意味を示す。

$\text{R}^4$ : 炭素数 $1\sim4$ のアルキル基を示す。]

このような片末端にラジカル重合性基を有するポリシロキサン化合物(以下、ポリシロキサン化合物と言う。)は、ラジカル重合法による連鎖移動法を利用する方法、あるいはアニオンリビング重合による方法から合成できるが、これに限定されるものではない。

【0013】本発明に用いる片末端にラジカル重合性基を有するポリシロキサン化合物の数平均分子量( $M_n$ )には特に制限はないが、 $M_n=500\sim100,000$ のものが好ましく、より好ましくは $1,000\sim50,000$ のものである。生成するポリマー粒子の分散安定性およびポリマー粒子の製造時の操作性の点より、上記範囲の数平均分子量のポリシロキサン化合物を使用することが好ましい。

【0014】ポリシロキサン化合物の使用量は、系の安定性および生成する粒子に求められる特性(粒子径、表面特性等)により適宜選択されるが、通常、ビニルモノマーに対して $0.1\sim20$ 重量%である。分散剤量が不足すると分散安定性が低下し、多すぎると経済的ではない。

【0015】(溶媒)本発明に用いる溶媒は、ポリシロキサン化合物およびモノマーを溶解し、生成ポリマーを溶解しないものであれば特に制限はないが、好ましくは、炭化水素もしくはシリコンまたはそれらの混合物である。炭化水素系溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、イソオクタン、水添トリイソブチレン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素等が例示され、シリコン系溶媒としては、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン等が例示される。

【0016】溶媒の種類は生成する粒子の大きさや分散安定性を左右する重要な因子である。一般に生成するポ

リマーとの親和性が高いほど大きな粒子ができる傾向がある。

【0017】(ビニルモノマー)本発明の用いるビニルモノマーには特に制限はなく、通常のラジカル重合性ビニルモノマーが好適に用いられる。かかるビニルモノマーの具体例としては、スチレン、炭素数 $1\sim22$ のアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらビニルモノマーは単独もしくは2種以上を混合して(共)重合することができる。

【0018】また、生成する粒子の表面特性を制御したり、反応性を付与したりする目的で、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、クロロメチルスチレン、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、3-(トリメトキシシリル)プロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルピリジン等のビニルモノマーを単独重合または共重合させることもできる。

【0019】本発明の方法においては、高強度あるいは不溶性の粒子を得る目的でジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の架橋性ビニルモノマーを用いることもできる。架橋性ビニルモノマーを用いると重合速度が遅くなったり粒径分布が広がったりする場合がある。従って、より高い強度の粒子を得るためには、ビニル基以外の反応性基を有するモノマーを用いて分散重合を行った後、側鎖の官能基を高分子反応により架橋させる方法が好ましい。

【0020】本発明の方法において、分子量あるいは粒子径制御の目的で連鎖移動剤を使用しても良い。かかる連鎖移動剤の具体例としては、ブチルメルカプタン、メルカプトエタノール、チオグリコール酸、ドデカンチオール、メルカプト変性シリコン等のメルカプタン類、

四塩化炭素、四臭化炭素、ジメチルアニリン、クメン、 $\alpha$ -メチルスチレンジイマー等が挙げられる。

【0021】(モノマー濃度)本発明における好ましいビニルモノマー濃度は、用いる溶媒、分散剤によっても異なるが、通常、反応系中1~50重量%である。好ましくは2~30重量%である。モノマー濃度が低すぎると、重合が遅く、また非経済的である。モノマー濃度が高すぎると、分散不安定化、粒径分布の拡大、重合反応の暴走等の問題を起こす場合がある。モノマー濃度もまた粒子径を変化させる因子であり、一般には高いほど粒径が大きくなる傾向がある。

【0022】上記の問題を回避しつつ高濃度の分散液を得るためには連続的に反応系内にビニルモノマーを供給しながら重合を行うことが好ましい。通常、モノマーは生成するポリマーの良溶媒であるため、希釈せずにそのまま供給すると凝集を起こすことが多い。このような場合は、モノマーを溶媒で希釈して供給する。その特別な実施形態として、溶媒の還流下に分散重合を行い、凝縮液でモノマーを希釈して供給することができる。

【0023】供給するモノマーの濃度は重合処方系にもよるが、好ましくは50重量%以下、より好ましくは30重量%以下である。また、粒径分布の狭いポリマー微粒子を得るためには、反応系内のモノマー濃度は30重量%以下、好ましくは20重量%以下で、なるべく急激なモノマー濃度の変化がないように制御することが望ましい。通常の分散重合においては、すでに生成したポリマー粒子の重量に比例して重合速度が増大していくことから、ビニルモノマーは初期は比較的ゆっくり、後半になるほど速く供給していくことが望ましい。

【0024】(開始剤)本発明の方法で用いる重合開始剤は一般に公知のものでよい。例えば、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシビバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシド系開始剤、アゾビス(イソブチロニトリル)、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビス(ジメチルイソブチレート)、アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ系開始剤が好適に用いられる。開始剤は重合温度における半減期が0.5~10時間になるように選ぶことが好ましい。

【0025】一般に分散重合において、パーオキシド系開始剤は分散剤からの水素引き抜き作用により、グラフトポリマーを生成し、分散安定性を高めることが知られている。しかしながら、ポリシロキサン化合物を分散剤に用い、炭化水素および/またはシリコン溶媒中で分散重合を行う本発明の製造法ではアゾ系開始剤においても安定に分散を保つことができる。開始剤の使用量に特に制限はないが、モノマーに対して通常0.1~10重量%、より好ましくは0.2~5重量%である。

【0026】開始剤の添加方法に特に制限はないが、粒

子径制御のためには分散重合初期のポリマー生長の核生成段階の条件を統一する必要があるため、あらかじめ他の原料を仕込んで目的の温度に保温した後、ポリマー生長の核生成が起こる前に必要量の開始剤を添加し終わることが好ましい。

【0027】(重合条件)本発明において、重合温度は開始剤の分解速度、モノマーと溶媒との親和性等によって選択する必要がある。好ましくは室温~150℃、より好ましくは50~120℃である。重合温度もまた粒子径を変動させる因子の一つであるから、一定に制御することが好ましい。溶媒の還流下に反応を行うことは温度制御および重合熱除去が容易にできる点で好都合である。重合時間は開始剤の半減期、モノマーの反応性によって適宜選択されるが、通常2時間~48時間である。

【0028】分散重合においてはモノマーに含まれる重合禁止剤や酸素の残存量が生成する粒子の径を大きく変動させる場合があるので、通常のラジカル重合を行う場合以上にこれらの重合禁止(遅延)因子量を制御することが望ましい。

【0029】攪拌条件に特に制限はないが、速すぎても遅すぎても分散が不安定になりやすい。強い剪断がかからずに系全体が混合されるように行うのが好ましい。

【0030】本発明の方法においては、機能性粒子の製造の目的で分散重合に悪影響を与えない範囲で各種添加剤を共存させることができる。かかる添加剤の具体例としては、可塑剤、染料、香料等である。

【0031】

【発明の効果、作用】かくして、本発明の方法によれば、粒径が0.1~20 $\mu$ mの範囲で粒径分布の狭い粒子分散液を安定に高収率で得ることができる。特に本発明の方法では、粒径1 $\mu$ m以上の比較的大粒径の粒子を安定に製造できる。

【0032】得られたポリマー微粒子分散液はそのまま、あるいは、溶媒置換により他の溶媒への分散液にして用いることができる。さらに遠心分離、濾過等の固液分離や乾燥等の公知の方法により、粉体とすることができる。本発明の方法で得られる粒子は極めて低い表面エネルギーを有し、化粧品、情報材料、塗料、潤滑剤等に好適に用いられる。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0034】実施例1

冷却器、温度計、攪拌機を備えた500mlの4ツ口フラスコを窒素置換した後、n-ヘキサン 276.9g、トルエン 90g、片末端にメタクリロキシ基を有するポリシロキサン化合物(チッソ(株)製サイラプレーンFM-0725(登録商標)、数平均分子量1万)1.58gを仕込み、70℃に昇温した。メタクリル酸メチル(MMA)39.50

g、スチレン 13.17 g、ラウロイルパーオキシド1.06 gを加え、70℃で12時間反応した。反応系は当初均一であったが、開始剤投入後約10分で青白色を呈し、その後、白色乳濁液となった。

【0035】反応液を放冷後、n-ヘキサン 200 gで希釈し、遠心分離により固液分離した。残滓をn-ヘキサン 300 gで再分散した後、遠心分離する洗浄工程を2回を行い、50℃の乾燥機で真空乾燥を行い、白色パウダー5

4.0 gを得た。得られたポリマーの粒子径は 1.5 μm の単分散粒子であった。

#### 【0036】実施例2～6

モノマー組成、溶媒組成、分散剤、開始剤種を表1に示すようにしたこと以外は実施例1と同様にポリマー微粒子を合成した。結果を表1に示す。

#### 【0037】

#### 【表1】

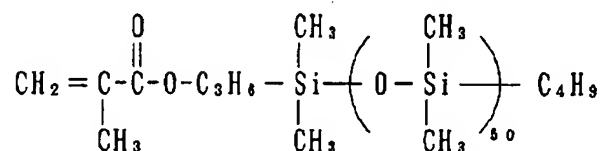
		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
モノマー (g)	メタクリル酸メチル	39.50	47.34	39.50	—	—	42.60
	スチレン	13.17	5.26	13.17	52.60	52.60	10.00
分散剤 (シリコン化合物) (g)	FM-0721 <sup>*1</sup> (チッソ製サイラブレン)	—	—	—	1.58	—	—
	FM-0725 <sup>*2</sup> (チッソ製サイラブレン)	1.58	1.58	0.53	—	1.58	3.16
溶 媒 (g)	n-ヘキサン	276.80	—	276.90	—	—	—
	オクチルジメチルシロキサン	—	—	—	276.90	276.90	—
	シクロヘキサン	—	276.90	—	—	—	276.90
開始剤 (g)	ラウロイルパーオキシド	1.06	—	0.53	1.06	1.06	—
	ベンゾイルパーオキシド	—	1.06	—	—	—	1.06
数平均粒子径 (μm)		1.5	2.0	5.0	2.3	2.5	1.0
CV値 <sup>*3</sup> (%)		20	15	10	15	8	10
収 量 (g)		54.0	53.0	53.0	54.0	53.5	52.0

【0038】(注)

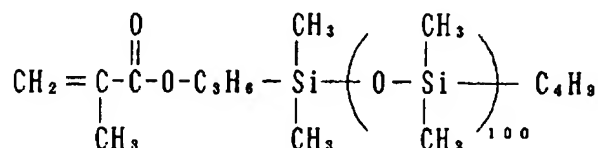
【化4】

【0039】

\*1: サイラブレン FM-0721



\*2: サイラブレン FM-0725



【0040】\*3: <CV値の測定方法>

粒度のバラツキの度合いを示す指標としてCV値を用いた。CV値〔(標準偏差)×100 / (平均粒径)〕は粒

子のSEM測定を行い、50個の粒子に対して、画像処理・解析装置(株式会社ニレコ製 LuzexIII)を使用し、平均粒子径ならびにCV値を得た。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 F 299/08

識別記号

F I  
C 0 8 F 299/08

(72)発明者 中村 元一  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内